
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

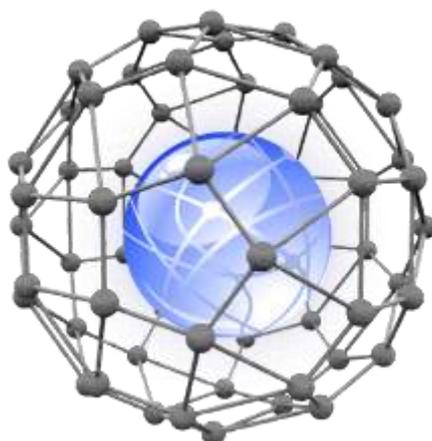
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

**ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИРОДНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ**
**A DESULFURIZATION OF CRUDE OIL IN THE PRESENCE OF A CATALYST OF
NATURAL ORIGIN**

**Андриенко О.С.^{1,2}, Коботаева Н.С.^{1,3}, Скороходова Т.С.^{1,3}, Маракина Е.И.¹,
Сачков В.И.¹, Медведев Р.О.¹**
**Andrienko O.S.^{1,2}, Kobotaeva N.S.^{1,3}, Skorokhodova T.S.^{1,3}, Marakina E.I.¹,
Sachkov V.I.¹, Medvedev R.O.¹**

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

³ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
e-mail: vioes@mail.ru

The paper considers the process of oxidative desulfurization of crude oil using as a catalyst iron hydroxide, activated by heat treatment of 250 °C. The catalyst content in the reaction mixture was 1-2% by weight. As an oxidizer, hydrogen peroxide was used, at a molar ratio S/H₂O₂ equal to 1:10. The oxidation process was carried out at a temperature of 50 °C for 90 minutes. Extraction of oxidized sulfur-containing compounds was carried out by polar solvent with water. During the process of desulfurization, the degree of sulfur removal from oil was more than 65 %.

За последние годы по мере истощения крупнейших месторождений легкого и малосернистого углеводородного сырья значительно возросла доля добываемых и перерабатываемых тяжёлых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти. Вследствие этого в остатках переработки такого сырья будет расти содержание общей серы, и поэтому, сегодня во всем мире сталкиваются с определенными проблемами как при вторичной переработке нефтяных и газоконденсатных остатков, так и при их использовании в качестве топлив. В связи с возникшими потребностями удаления серосодержащих соединений, как из нефти, так и из продуктов ее переработки разработка новых методов и усовершенствование старых является весьма актуальным направлением [1].

На сегодняшний день для удаления серосодержащих соединений из нефти и нефтепродуктов широко используют окислительное обессеривание. Обессеривание существенно повышает товарные и потребительские качества нефти, снижает вредное воздействие на окружающую среду, повышает долговечность технологического оборудования для переработки нефти.

Нефтяные сульфиды подвергаются окислению различными окислителями, такими, как серная кислота, азотная кислота, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород. Наиболее приемлемым и технологичным является метод, основанный на окислении сульфидов H₂O₂ и гидропероксидами в присутствии доступных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса, а также создание простой технологии получения и выделения сульфоксидов [2]. Окисление сульфидов проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых и др. катализаторов [3]. Кроме того, в процессах окисления используют в качестве катализаторов отходы различных химических процессов. В качестве катализатора окисления углеводородов нефти применяли отходы станций водоподготовки при очистке воды от железа [4, 5]. Отходы станций водоподготовки представляют собой различные формы оксидов и оксигидроксидов железа с небольшими примесями оксидов других металлов (оксиды алюминия, кремния).

Использование отходов станций водоподготовки при очистке воды от железа в виде смеси оксигидроксидов и оксидов железа в процессе окисления серосодержащих соединений нефти представляется нам достаточно перспективным.

Цель работы заключалась в проведении процесса окислительного обессеривания высокосернистого сырья с используемого катализатора на основе соединения железа природного происхождения.

Процесс окислительного обессеривания включал следующие стадии: окисление серосодержащих соединений (СС) нефти и экстракцию окисленных серосодержащих соединений из сырья. В качестве исходного сырья использовали нефть Усинского месторождения с содержанием общей серы 1,64 %масс. Окисление осуществляли 15 %-ным раствором пероксида водорода при мольном соотношении серы сырья и окислителя S/H₂O₂ равное 1:10. В качестве катализатора использовали оксигидроксид железа – отходы станции водоочистки, термически обработанный при 250 °С. Содержание катализатора в реакционной смеси составляло 1–2%масс. Процесс окисления проводили при температуре 50 °С в течение 90 минут. Экстракцию окисленных серосодержащих соединений осуществляли полярным растворителем с водой при температуре 35–40 °С, содержание воды 10 % об. В качестве полярного растворителя использовали диметилформамид. Кратность экстракционной системы к сырью составляла 2:1.

Содержание серы в исходном и обессеренном сырье определяли методом сжигания в лампе ГОСТ 19121-73.

В ходе проведения процесса окислительного обессеривания нефти при температуре 50 °С, продолжительности 90 минут, мольном соотношении сера/окислитель 1/10 и содержании катализатора – 1–2 %масс. удалось достичь степени очистки более 65 % (остаточное содержание серы в нефти 0,56 %масс.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0225.

Список литературы

1. Папина Е.Н., Майданцев С.А., Собчинский А.И. Технологии обессеривания высокосернистых нефтей: проблемы и перспективы// Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник». Ростов-на-Дону : Донской ГТУ, 2017. Вып. 11. С. 1–5
2. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации// Соросовский образовательный журнал. 2000. №7 (6). С. 42–46
3. Kong, L. and et al. Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1// Energy & Fuels. 2006. No. 3 (20). P. 896–902.
4. Di Giuseppe A. and et al. Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel// Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 89. P. 239–245.
5. Yongchuan Dai, Y.Q. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel// Fuel Processing Technology. 2008. No. 10 (89). P. 927–932.